

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-168632

(43)Date of publication of application : 05.10.1983

(51)Int.Cl. C08J 9/04

C08L 23/08

C08L 25/08

C08L 31/04

(21)Application number : 57-053230 (71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO
LTD·THE

(22)Date of filing : 31.03.1982 (72)Inventor : KAMIYAMA MICHIO
KOMATSU HIROKAZU
NAKAE HIROYUKI
NOGUCHI ISAMU

(54) PRODUCTION OF SYNTHETIC RESIN FOAM HIGHLY FILLED WITH
INORGANIC MATTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled foam which has excellent heat resistance and flame retardance, high expansion rate and a low smoking level, by adding inorg. powder, a blowing agent and a crosslinking agent to a thermoplastic resin consisting of two specified kinds of copolymers, and crosslinking and expanding the resulting compsn. by heating.

CONSTITUTION: 50W500pts.wt. inorg. powder such as $\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a necessary amount of a blowing agent such as azodicarbonamide and a crosslinking agent such as t-butyl perbenzoate are added to 100pts.wt. resin component consisting of

1W40pts.wt. styrene/vinyl acetate copolymer and 99W40pts.wt. ethylene/vinyl acetate copolymer alone or mixture thereof with other thermoplastic resin such as PE or an ethylene/propylene copolymer. The resulting compsn. is crosslinked and expanded by heating. A synthetic resin foam highly filled with inorg. matter is produced which has excellent heat resistance and flame retardance, high expansion rate and a low smoking level.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—168632

⑤ Int. Cl.³
C 08 J 9/04
C 08 L 23/08
25/08
31/04

識別記号
CES

庁内整理番号
7438—4F
6609—4J
7016—4J
6946—4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 無機物高充填合成樹脂発泡体の製造方法

⑮ 特 願 昭57—53230

⑯ 出 願 昭57(1982)3月31日

⑰ 発 明 者 上山倫生
東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

⑱ 発 明 者 小松弘和
東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

⑲ 発 明 者 中江博之
東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

⑳ 発 明 者 野口勇
東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

㉑ 出 願 人 古河電気工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

無機物高充填合成樹脂発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) スチレン-酢酸ビニル共重合体1~40重量部とエチレン-酢酸ビニル共重合体単独もしくは他の熱可塑性樹脂との混合物99~60重量部からなる樹脂成分100重量部に無機物粉末50~500重量部及び所望量の発泡剤、架橋剤を夫々添加した組成物を加熱して架橋発泡せしめることを特徴とする無機物高充填合成樹脂発泡体の製造方法。

(2) エチレン-酢酸ビニル共重合体として40~90重量部の酢酸ビニル基を有する非結晶性のものを使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無機物高充填合成樹脂発泡体の製造方法。

(3) 熱可塑性樹脂としてポリエチレン、エチレン-α-オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-エチルアクリレ

ート共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体の内から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無機物高充填合成樹脂発泡体の製造方法。

(4) 無機物粉末として水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムの内から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無機物高充填合成樹脂発泡体の製造方法。

(5) 無機物粉末の粒径として0.01~30μmの範囲のものからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無機物高充填合成樹脂発泡体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性、難燃性に優れ且つ高発泡倍率並に低煙性を有する無機物高充填の合成樹脂発泡体の製造方法を提供せんとするものである。

一般にプラスチック発泡体は軽量にして耐熱性、衝撃吸収性、吸音性に優れているため建築材、包装材及び浮揚材として広く使用されてい

るものであり、特にポリオレフィン発泡体は化学的、機械的、電気的の諸特性に優れている。

然しながらポリオレフィン発泡体は易燃性を有することが大きな欠点であり、火災による災害を未然に防止する安全上の見地から厳しい難燃化が要求されている。

而してポリオレフィンを難燃化せしめる方法としては多量の無機物粉末又はハロゲン系難燃剤を添加しているものであるが、無機物粉末を配合した場合、有毒ガス、腐食性ガスの発生がなく且つ煙の発生量も少いという効果を発揮し、また省資源の観点からも優れている。然し無機物粉末が多量に配合されるため、その発泡に際して発泡ガスの逃散が著しく高倍率の発泡体を行うことが困難であると共に得られた発泡体も歪が大きく、耐熱性に劣るものであった。

本発明はかかる欠点を改善せんとして鋭意研究を行った結果、耐熱性を向上し且つ発泡倍率に優れた発泡体を製造する方法を見出したものである。即ち本発明方法はスチレン-酢酸ビニ

ル共重合体を用いることが好ましく、55~70重量部のポリマーが特に好ましい。

その理由は、このようなポリマーを用いる時、発泡倍率が特に高い発泡体を得ることができるためである。

本発明においては上述エチレン-酢酸ビニル共重合体のみを樹脂成分とする場合のみならず、他のブレンド可能な熱可塑性樹脂をブレンドする場合もある。特にエチレン-酢酸ビニル共重合体が非結晶性ポリマーである場合には結晶性ポリマーをブレンドすることが好ましい。ブレンド比率に特に制限はないが、通常は20~80%である。この時使用される熱可塑性樹脂としては通常市販されている各種ポリマーが全て対象となるが、オレフィン系ポリマー、中でもエチレン系ポリマーが相溶性と加工性の点で最も好ましいものである。ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-エチルアクリレート

ル共重合体1~40重量部とエチレン-酢酸ビニル共重合体単独もしくは他の熱可塑性樹脂との混合物99~60重量部からなる樹脂成分100重量部に無機物粉末50~500重量部及び所望量の発泡剤、架橋剤を添加した組成物を加熱して架橋発泡せしめることを特徴とするものである。

本発明においてエチレン-酢酸ビニル共重合体は酢酸ビニル含有量が5重量%~90重量%の広い範囲にあるものを対象としている。

通常酢酸ビニル含有量5~40重量%のものは結晶性を有しており、また40~90重量%のものは完全に非結晶性のものである。

いずれの場合もメルトインデックス0.1~300と広い分子量のものが使用可能であるが、結晶性ポリマーでは0.5~10、非結晶性ポリマーでは10~100の範囲のものが好んで用いられる。

本発明にては、酢酸ビニル含有量が多いポリマー、具体的にいえば40~90重量%の酢酸

ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体等である。

本発明において酢酸ビニル含有量5~30%結晶性のエチレン-酢酸ビニル共重合体もしくはポリエチレンと非結晶性のエチレン-酢酸ビニル共重合体をブレンドすることが最も良好な発泡体を与える。

本発明において、無機物粉末としては特に限定するものではないが、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等の水和金属酸化物、アルミナ、チタニア等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、重炭酸ナトリウム等の炭酸塩及び重炭酸塩、硼酸亜鉛、ホウ砂、ホウ酸バリウム等の硼酸塩、リン酸カルシウム、メタリン酸カリウム等のリン酸塩、タルク、クレー等の珪酸塩及び珪酸、石こう等の硫酸塩及び亜硫酸塩、高炉水滓、赤泥等の残廃物等である。又難燃性の発泡体を得たい場合には水和金属酸化物を使用し、上記の水酸化アルミニウム、水酸化マグネ

シウム、塩基性炭酸マグネシウムが望ましい。特に水酸化アルミニウムの場合にはエチレン-酢酸ビニル共重合体との混和物において高度の離脱性を発揮するので好ましい。

無機物粉末の粒径は通常 $0.01\mu\sim 30\mu$ 望ましくは $0.05\sim 10\mu$ 特に $0.1\sim 2\mu$ の範囲が望ましい。粒径がこの上限値を超えると押出成形シートに肌荒れを生じ又発泡倍率が低下する。又この下限値より小さいと均一な分散状態の再現が困難であり、発泡倍率が低下する。

この無機物粉末の添加量は $50\sim 500$ 重量部好ましくは $80\sim 250$ 重量部、特に好ましくは $100\sim 200$ 重量部である。その理由は、その下限値より少ないと無機物質を添加した効果を発揮することが出来ず、また上限値より多いと高発泡化が困難となる。

又本発明方法において配合する発泡剤としては有機系及び無機系の各種分解型発泡剤であり有機系発泡剤としては例えばアゾジカルボンアミド、N,N-ジニトロソペンタメチレンテトラ

ミン、P,P'-オキシビスベンゼンスルホンヒドライド等である。又無機系発泡剤としては重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、カルシウムアジド等である。

その添加量は特に限定するものではないが通常 $5\sim 50$ 重量部の範囲において配合するものであり、 5 重量部未満の場合には高発泡化のものをうる事が出来ず又 50 重量部を超える場合には発泡倍率の向上に寄与せず、効率が著しく悪化するためである。

なお発泡剤の分解温度等を調整するためにいわゆる発泡助剤を添加することもある。

更に本発明ではエチレン-酢酸ビニル共重合体は架橋されていることが必要であり、架橋構造にしないと高発泡化は不可能である。架橋手段としてはパーオキサイドによる架橋、シラン化合物による架橋、アジド化合物による架橋等各種の化学的手段による架橋方法が通常行なわれるものであるが、場合によっては電子線等の電離性放射線を照射する所謂放射線架橋によっ

てもよい。なおこの場合放射線架橋を行った後発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させることが必要である。

化学的架橋の場合にはパーオキサイドを使用するのが最も好ましい。例えば α -ブチルパーベンプエート、1,1-ジ-(α -ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス-(α -ブチルパーオキシ)ブタン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ビス-(α -ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、1,4-ビス-(α -ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(α -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等である。

これらの添加量は通常 $0.1\sim 10$ phr 好ましくは $0.3\sim 3$ phr である。

又シラン化合物による架橋は例えばビニルトリメトキシシランとパーオキサイド及びジブチルチンシラウリレートと必要量と添加混練成形した後、温水中等の温度雰囲気にて所定時間さ

らして架橋させる。

なおシラン化合物としては、例えばビニルトリス-(2-メトキシエトキシシラン)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等である。

更に本発明においては必要に応じて架橋促進剤を添加することができる。その添加量は通常 $0.05\sim 10$ phr、好ましくは $0.1\sim 2.0$ phr である。

架橋促進剤としては、多官能性化合物例えばトリアリールイソシアヌレート、トリアリールシアヌレート等のシアヌレート化合物、メトキシジエチルグリコールメタクリレート等のモノアクリレート及びモノメタクリレート化合物、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、2,2-ビス-(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン等のジアクリレート及びジメタアクリレート化合物、トリメチロールプロパントリメタク

リレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート及びトリメタクリレート化合物、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等のテトラアクリレート化合物、1,2-ポリブタジエン等のポリブタジエン化合物、ジビニルマレート、ジプロパルヤルマレート等のマレイン酸エステル類、ジビニルベンゼン等の不飽和結合を有する芳香族化合物等である。中でも3官能もしくは4官能のアクリレートもしくはメタアクリレートが好ましい。

又本発明では無機物質を多量に含有するためこの無機物質と樹脂との相容性を改善するため表面処理剤例えばシラン系表面処理剤、チタネート系表面処理剤を使用してもよく、特に好ましいものはイソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジステアロイルメタクリルチタネート、イソプロピルジイソステアロイルアクリルチタネート等のモノアルコキシチ

タネート化合物である。

これらの表面処理剤を使用すると混和物の混練成形作業を容易にすると共に発泡率が向上するものである。

又本発明方法は必要に応じてアカプロモアイフエニールオキサイド等のハロゲン系離燃剤、三酸化アンチモン等の離燃助剤、酸化防止剤、銅害防止剤、帯電防止剤、着色剤、顔料、滑剤その他加工助剤等を添加するも差支えない。

本発明にて特に離燃性にすぐれた発泡体を得たい場合には、無機物として水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸カルシウム等の水和金属酸化物を使用すると共に、いわゆるハロゲン系離燃剤を併用する。この場合水酸化アルミニウムなどの水和物は離燃性を高めることは勿論であるが、ハロゲン系離燃剤の添加時に著しく発煙性を低下させる役割が大きいので、低発煙性の離燃性発泡体を得られることになる。

次に、本発明発泡体の製造工程の具体例につ

いて説明する。ポリマー、無機物粉末、発泡剤必要により離燃剤及び離燃助剤、その他必要な各種添加剤を計量したのち混練する。パンパリミキサー、ニーダーミキサーもしくは2本ロールミル、場合によっては2軸押出機が使用される。通常は、混練後ペレット化した後押出機によりシート状に成形するが、2軸押出機等から直接シート押出されて成形体とされる場合もある。また電離性放射線架橋による場合には押出成形シートに1~5 Mradの電子線等を照射するだけで架橋が行なわれる。

次いで、熱風炉、赤外線加熱炉、溶融塩浴等の発泡のための加熱装置に導き、連続発泡体シートが得られる。装置のサイズにより異なるが通常厚さ2~20mm、巾1000~1500mmのシート状発泡体となる。放射線架橋法では本発明発泡体を得るにはそもそも高価な照射装置を要し、また厚肉の発泡体を得られないし、発泡倍率も若干低い。これに対して化学架橋法で本発明発泡体を得るとより高倍率で厚肉のものが

得られるものである。したがって、いずれの架橋法を本発明方法に採用するかは種々の条件を加味して決めればよい。斯くして本発明方法により可燃性並に加工性良好にして、高発泡倍率を有し且つ断熱性、耐熱性に優れた発泡体をうるものである。

従って本発明方法による発泡体は、その特徴を生かして各種用途に用いられる。パイプ状に成形して断熱用パイプカバー、シート状として包装材、パッキング材、クッション材、衣料用資材、浮揚材等としては勿論であるが、低煙性離燃性の特徴により、材料の離燃性、発煙性に厳しい法的規制が設けられている建築用材料、自動車材料、鉄道車両材料、船舶及び航空機用材料等に使用されるものである。

また、鉄板等の金属板や金属フオイル、繊維状もしくは板状、フィルム状の無機材料との複合状態で使用される。

次に本発明の実施例と比較例を示す。

(以下部及び多とあるのはいずれも重量部及び

重量多である。))

実施例(1)

酢酸ビニル含有量50%のステレン-酢酸ビニルブロック共重合体(日本油脂(株)製モディパーSV3050B)20部、と酢酸ビニル含有量61%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(大日本インキ化学工業(株)製EVATHLENE450-P)60部、と酢酸ビニル含有量25%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(三井ポリケミカル(株)製EVAFLEX360)20部とからなる樹脂成分100部に対して水酸化アルミニウム粉末(昭和電工(株)製ハイジライトH-42M)100部、アゾジカーボンアミド(水和化成(株)製グイニホルAC41L)25部、ジクミルパーオキサイド(三井石油化学(株)製)1.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学(株)製A-TMPT)0.7部、ステアリン酸カルシウム1部とからなる組成物をプラベンダープラスチックにて120℃にて十分に混練した後、120℃の熱プレスにより厚さ2mmの発泡性シートとした。

イフェニールエーテル(東洋ソーダ(株)製品:DBDEと略す)20部、三酸化アンチモン(日本精鉱(株)製)12.5部、アゾジカーボンアミド(前出)2.5部、ジクミルパーオキサイド(前出)1.5部、チタネート系カップリング剤(Kenrich Petrochemical 社製KEN-REACT TTS)3部、多官能性モノマートリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学(株)製A-TMPT)0.7部、及びステアリン酸亜鉛1部からなる組成物を混練し成形して厚さ2mmのシートを得た。以下実施例1と同様にして発泡体を得た。

比較例(2)

低密度ポリエチレン(前出YF-30)100部、水酸化アルミニウム粉末(前出H-32)100部、アゾジカーボンアミド(前出)2.5部、ジクミルパーオキサイド(前出)0.8部、チタネート系カップリング剤(前出)3部、ステアリン酸亜鉛1部からなる組成物を混練し成形して厚さ2mmのシートを得た。以下実施例(1)と同様にして発泡体を得た。

このシートを20℃のシリカゲルデシケーター中に2日間放置した後、220℃の熱風恒温槽中において6分間加熱して架橋発泡を行い本発明方法による発泡体(本発明品)をえた。

比較例(1)

なお本発明品と比較するために樹脂成分として酢酸ビニル含有量61%のエチレン-酢酸ビニル共重合体60部と酢酸ビニル含有量25%のエチレン-酢酸ビニル共重合体40部とを使用した以外はすべて実施例(1)と同様にして比較例発泡体をえた。

実施例(2)

酢酸ビニル含有量70%のステレン-酢酸ビニル共重合体(日本油脂(株)製モディパー-SV3070B)20部と酢酸ビニル含有量69%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(大日本インキ化学工業(株)製EVATHLENE350-P)60部、低密度ポリエチレン(三菱油化(株)製ユカロンYF-30)20部、水酸化アルミニウム粉末(昭和電工(株)製ハイジライトH-32)100部、難燃剤デカブロモア

比較例(3)

比較例(2)から水酸化アルミニウムを除いた以外はすべて比較例(2)と同様にして比較例発泡体を得た。

得られた発泡体の特性を示すと第2表の如くである。耐熱性は80℃の熱風恒温槽中に22時間放置した試料の体積変化率で評価した。難燃性はJIS-K-7201炭素指数法による高分子材料の燃焼試験方法により判定した。密度は水中置換による比重測定方法を用いて求めた。発泡倍率は発泡前後の密度の比より求めた。

第 2 表

	発泡体 密度 (g/cc)	発泡 倍率	加熱寸法 変化率 (ΔV%)	炭素指数 (OI)
実施例(1)	0.036	42.5	-0.4	33
" (2)	0.040	38.5	-1.2	36
比較例(1)	0.041	37.8	-16.3	32
" (2)	0.42	3.4	-3.6	22
" (3)	0.025	40	-2.4	17

上表より明らかな如く比較例(3)は従来のポリオレフィン発泡体の例である。高倍率に発泡し、耐熱性も良好であるが易燃性であることが判る。比較例(2)はこのポリオレフィン発泡体に難燃性を付与するため無機物を高充填した例である。無機物を高充填することにより(炭素指数)は22まで上がり難燃性は向上しているが、ほとんど発泡していないことが判る。比較例(1)は本発明に極めて近い組成とし、無機物高充填でも十分に高発泡するようにしたものであるが、本発明によるステレン-酢酸ビニル共重合体を配合していないため、耐熱性において著しく劣った発泡体となっている。

以上詳述した如く本発明方法によれば優れた耐熱性、低煙性及び難燃性を有し、しかも高発泡倍率のものを得る等顕著な効果を有する。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦